



444994

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	7 Febrero 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 06 141.0	14 Febrero 1975	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 07 C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERIS ALQUENILICOS DE AGIDOS CARBOALDICOS"		
CONCEDIDA		
10 ENE. 1977		
71 SOLICITANTE (ES)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA		
72 INVENTOR (ES)		
1) Prof. Dr. Hans Fernholz 2) Dr. Hans-Joachim Schmidt 3) Dr. Friedrich Wunder 4) Dr. Günter Roscher		
73 TITULAR (ES)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
74 REPRESENTANTE		
D. PABLO AGUDO OBREGON		

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES ALQUENILICOS DE ACI
DOS CARBOXILICOS".

Memoria descriptiva

Es conocido obtener ésteres alquénlicos de ácidos carboxílicos en la fase gaseosa mediante la reacción de un ácido carboxílico con una olefina y con oxígeno o gases oxigenados, a temperatura elevada y eventualmente a presión elevada, utilizando un catalizador soporte con contenido de carboxilato de paladio. Materiales de partida apropiados son en general ácidos carboxílicos evaporables en las condiciones del ensayo, y que no contengan más de 10 átomos de carbono en la molécula, en especial los ácidos monocarboxílicos alifáticos no sustituidos, con 2 a 5 átomos de carbono en la molécula. Como olefinas son apropiadas las que contienen 2 a 12 átomos de carbono, en especial 2 a 4 átomos de carbono en la molécula. De gran importancia económica son en especial los procedimientos para obtener acetato de vinilo y respectivamente acetato alílico mediante acetoxilación de etileno y respectivamente propileno. Tales procedimientos han sido descritos, por ejemplo, en las patentes alemanas No 1.296.138 y no 1.768984.

Objeto del invento es entonces un procedimiento para la obtención de ésteres alquénlicos de ácidos carboxílicos en la fase gaseosa mediante la reacción de un ácido carboxílico con una olefina y oxígeno o gases oxigenados, a temperatura elevada y

eventualmente a presión elevada, utilizando un catalizador so-
porte con contenido de carboxilato de paladio y, eventualmen-
te, de activadores, procedimiento que está caracterizado por
el hecho de que en el periodo inicial del mismo, a una tempe-
ratura de entre 100 y 250°C, se eleva la concentración del
ácido carboxílico en el gas de entrada en el reactor de mane-
ra continua o escalonada hasta la concentración final, ascen-
diendo la relación entre la concentración inicial y la concen-
tración final del ácido carboxílico a 0,1 hasta 0,8, y alcan-
zándose la concentración final al cabo de 1 a 60 horas, con
preferencia al cabo de 1 a 40 horas.

El procedimiento está basado en la sorprendente
observación de que en el periodo inicial o de arranque de la
reacción, el contenido de ácido carboxílico del gas de entra-
da en el reactor es de importancia decisiva para el rendimien-
to, la actividad y la duración del catalizador soporte a base
de carboxilato de paladio. Es sustancial que la concentración
inicial del ácido carboxílico sea más baja que la concentra-
ción final. Como "concentración inicial" se considera a conti-
nuación la concentración de ácido carboxílico en el gas de en-
trada en el reactor que se ajusta al comienzo de la adición
del ácido carboxílico. Como "concentración final" se designa
la concentración de ácido carboxílico en el gas de entrada en
el reactor que se ajusta en el servicio continuo. Una concen-
tración inicial del ácido carboxílico a nivel de la concentra-

ción final puede tener como consecuencia rendimientos irregulares, o bien origina con frecuencia una duración disminuida del catalizador. Tal es el caso en especial medida al tratarse de catalizadores muy activos, con un rendimiento por espacio y tiempo de más de 300 g/l.hora (= g de producto por litro de catalizador y hora). Así, por ejemplo, se ha comprobado que un catalizador soporte a base de acetato de paladio alcanza, al ajustarse inmediatamente la concentración final del ácido acético a un nivel de 18% en volumen de vapor de ácido acético en el gas de entrada en el reactor, un rendimiento máximo por espacio y tiempo al cabo de 40 horas de 560 g de acetato de vinilo/l.hora, rendimiento que en el transcurso de 300 horas desciende a 250 g/l.hora. Por el contrario se ha comprobado que el mismo catalizador, en condiciones de la reacción por lo demás iguales, pero partiendo de una concentración inicial más baja del ácido acético y elevando paulatinamente la concentración del ácido acético hasta el valor final de más arriba, o sea, de 18% en volumen en el gas de entrada en el reactor, proporciona un rendimiento por espacio y tiempo practicamente constante, de 871 g/l.hora.

Resultados similares se han conseguido también en la oxacilación de otras olefinas, tales como propileno o isobutileno, con otros ácidos carboxílicos, tales como el ácido propiónico o el ácido butírico, de modo que el procedimiento del invento es de importancia general con relación a los materiales de

petida.

Esta sorprendente dependencia de la concentración inicial del ácido carboxílico en las oxacilaciones la tienen todos los catalizadores que contienen el paladio en forma de un carboxilato sobre un soporte, eventualmente junto con otros aditivos activantes o cocatalizantes. Como carboxilatos de paladio hay que considerar a este particular las sales de paladio de ácidos monocarboxílicos alifáticos no sustituidos, con hasta 10 átomos de carbono en la molécula. Frecuentemente es conveniente emplear la sal de paladio del ácido carboxílico cuyo éster alquénico se pretende obtener. Con preferencia se utilizan las sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos no sustituidos, con 2 a 5 átomos de carbono en la molécula, es decir, las sales del ácido acético, del ácido propiónico, de los ácidos n e iso-butírico, o de los diversos ácidos valéricos. En especial preferente es el empleo de acetato de paladio, puesto que este carboxilato de paladio es fácilmente asequible en su calidad de producto comercial. Puede utilizarse, tanto para la reacción del ácido acético, como también para la reacción de ácidos carboxílicos más elevados.

Como material soporte para el catalizador son apropiados, por ejemplo, carbón, óxido de aluminio, silicatos, espinesales, silicatos de aluminio, carburo de silicio, óxido de zirconio, gel de sílice, ácido silícico, o bien sus mezclas. Especialmente ventajosa la utilización de ácido silícico con una superficie

específica de entre 40 y 300 m²/g, así como con un radio medio de poros de entre 50 y 2000 Å.

Aditivos activantes o cocatalizantes para la oxalación de olefinas en el sentido del invento son, por ejemplo, carboxilatos alcalinos y carboxilatos alcalinoterreros, tales como, por ejemplo, acetato potásico, acetato sódico, acetato de litio, propionato sódico, isobutirato cálcico, acetato de magnesio; son apropiados también compuestos alcalinos o alcalinoterreros que en las condiciones de la reacción se transforman en carboxilatos, tales como, por ejemplo, hidróxidos, óxidos o carbonatos. Como aditivos activantes o cocatalizantes hay que considerar también sales, compuestos y complejos del cadmio, oro, bismuto, cobre, manganeso, hierro, cobalto, cerio, vanadio, uranio, que no contengan halógeno o azufre, por ejemplo, los carboxilatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos, citratos, tartratos, nitratos, acetilacetatos, benzoinacetatos, acetoacetatos, acetoauratos. Especialmente apropiados son el acetato de cadmio, el acetato de bismuto, el acetilacetato de cobre, el acetoaurato de bario, el citrato de hierro. También pueden ser empleadas mezclas de diversas adiciones.

La oxalación propiamente dicha se efectúa haciendo pasar ácido carboxílico, olefina y oxígeno o gases oxigenados, a temperaturas de 100 a 250°C, con preferencia de 120 a 220 °C, y a presiones de 1 a 25 bar, con preferencia de 1 a 20 bar, por encima del catalizador consistente en el soporte, carboxilato

de paladio y, eventualmente, aditivos activantes, pudiendo los componentes no transformados ser conducidos en ciclo. A esta particular es ventajoso elegir las relaciones de concentración de tal modo, que la mezcla de la reacción se encuentre fuera de los límites de explosión conocidos. Convenientemente se mantiene baja la concentración del oxígeno, por ejemplo, por debajo de 8% en volumen (con relación a la mezcla gaseosa exenta de ácido acético), en caso de emplearse etileno. Ahora bien, en determinadas circunstancias es también ventajoso diluir con gases inertes, tales como nitrógeno o anhídrido carbónico. Especialmente el CO_2 resulta apropiado para la dilución en procesos conducidos en ciclo, puesto que se forma en pequeñas cantidades durante la reacción.

Como olefinas son apropiados todos los hidrocarburos alifáticos no saturados de la fórmula C_nH_{2n} , que sean evaporables y gaseosos en las condiciones de la reacción, sobre todo los que tienen hasta 12 átomos de carbono en la molécula. Especialmente apropiadas son las olefinas con 2 a 4 átomos de carbono en la molécula, o sea, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno e isobutileno.

Los ácidos carboxílicos apropiados para el procedimiento de acuerdo con el invento son ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados sin sustituir, con hasta 10 átomos de carbono en la molécula, que sean evaporables en las condiciones de la reacción. Con preferencia se emplean ácidos monocarboxílicos ali

fáticos saturados sin sustituir, con 2 a 5 átomos de carbono en la molécula, o sea, el ácido acético, el ácido propiónico, los ácidos n e iso-butírico, o los diversos ácidos valéricos.

El periodo inicial de la oxacilación comprende en ta
150 tal el lapso de tiempo hasta el ajuste de las condiciones de la
reacción previstas para el servicio continuo y de las concentrata
ciones finales de los componentes de la reacción. El procedimienta
to del invento se refiere a la parte de dicho periodo inicial
que da comienzo con la alimentación dosificada del ácido carbota
155 xílico. La temperatura del catalizador debe ser en este momenta
to tan alta, que quede excluida toda condensación del ácido carta
boxílico sobre el catalizador, es decir, de entre 100 y 250°C,
con preferencia de entre 120 y 220°C. Esta temperatura puede
ser idéntica a la temperatura durante el servicio continuo, si
160 bien dentro de los límites citados puede ser también más alta o
más baja que ésta. Al comienzo de la adición del ácido carboxita
lico, la presión puede corresponderse asimismo ya con la presión
ajustada durante el servicio continuo, o bien puede adoptar otro
valor cualquiera dentro de los límites de 1 a 25 bar citados más
165 arriba, con preferencia de 1 a 20 bar. Con objeto de excluir una
condensación del ácido carboxílico sobre el catalizador, es conta
veniente no sobrepasar la presión proyectada para el servicio
continuo.

De acuerdo con el invento se emplea al comienzo de la
170 adición de ácido carboxílico una cantidad tal de ácido carboxita
lico, que se corresponde con una concentración inicial de dicho

ácido en el gas de entrada en el reactor de 10 a 80%, con pre
ferencia de 40 a 70% de la concentración final prevista. En
el curso ulterior del periodo inicial, esta concentración se
eleva de manera continua o escalonada, de tal modo que la con
175 centración final del ácido carboxílico quede alcanzada al cabo
de 1 hasta 60 horas, con preferencia después de 1 a 40 horas.

El gas de entrada en el reactor consiste al comienzo
de la adición del ácido carboxílico generalmente en la olefina
empleada en la oxalación, o bien en una mezcla de olefina y
180 gas inerte. Ahora bien, queda también consistir por lo pronto
unicamente en gas inerte, al que no se le agrega la olefina
hasta después de comenzar la adición del ácido carboxílico. Co
mo gases inertes hay que considerar, por ejemplo, el nitrógeno
o el anhídrido carbónico.

185 La adición de oxígeno al gas de entrada en el reactor
puede iniciarse en el momento de comenzar la adición del ácido
carboxílico, pero puede dar comienzo también antes o más tarde.
Con preferencia no se agrega oxígeno hasta que no se halla áci
do acético en el recipiente condensador para los gases de salí
190 da del reactor.

El nivel de concentración de oxígeno durante el periodo
inicial o de arranque puede elegirse a voluntad bajo la gama
que viene dada por los límites de explosión, es decir, por ejemplo
puede ascender hasta a 8 % en volumen cuando se emplea etileno
195 en la mezcla de gases exenta de ácido acético. Ahora bien,

resulta ventajoso mantener el principio baja la concentración del oxígeno, e irlo elevando hasta el valor final previsto de manera correspondiente a la concentración ascendente del ácido carboxílico.

200 Mediante el procedimiento del invento se pueden conseguir rendimientos más altos por espacio y tiempo; así como transformaciones cuantitativas a lo largo de intervalos más largos que hasta ahora, de modo que resulta especialmente económico.

205 Los ejemplos siguientes servirán para una mayor explicación.

EJEMPLO DE COMPARACION 1:

1000 g (aproximadamente 2 l) de un soporte de ácido silícico, con una superficie de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de 0,8 ml/g, se impregnan con una solución de 46,5 g de acetato de paladio, 45 g de acetato de cadmio, 54,5 g de acetato potásico y 3,7 g de acetato de manganeso en 716 ml de ácido acético, y a 200 Torr y 60°C se secan bajo atmósfera de nitrógeno. El catalizador listo contiene (en % en peso) 1,9 % de paladio, 1,7 % de cadmio, 2,0% de potasio y 0,07% de manganeso, calculados en cada caso como elementos.

215 Por encima de 2 l del catalizador, y en un reactor tubular calentado por aceite, se hace pasar a la hora, a 160°C y bajo una presión de 8,5 bar (a la entrada del reactor), una mezcla gaseosa a base de 5320 l normales de etileno, 1554 l normales de gas inerte (nitrógeno + anhídrido carbónico) y 4380 g

220

de ácido acético (= 1636 l normales de vapor de ácido acético).
A esta mezcla se le agrega una cantidad paulatinamente mayor de
oxígeno, de tal modo que al cabo de 3 horas se ha conseguido una
concentración de oxígeno de 6,3 % en volumen en la mezcla gaseosa.
225 A continuación se eleva la temperatura hasta 180°C. El rendimiento de acetato de vinilo por espacio y tiempo asciende después de 40 horas a 560 g/l por hora, después de 140 horas a 310 g/l hora, y después, de 300 horas, a 250 g/l.hora.

EJEMPLO 1:

230 Por encima de 2 l. del catalizador descrito en el ejemplo de comparación 1, y a 160°C y bajo una presión de 8,5 bar, se hace pasar durante una hora una mezcla gaseosa a base de 5320 l normales de etileno, 1554 l normales de gas inerte, y 1460 g de ácido acético. Al cabo de una hora, la cantidad de ácido acético
235 se aumenta en otros 1460 g a la hora, hasta un total de 4380 g por hora. Al mismo tiempo permanecen iguales las cantidades de etileno y gas inerte. Al igual que en el ejemplo de comparación 1, la concentración de oxígeno es elevada en el transcurso de 3 horas a 6,3% en volumen, y la temperatura es puesta a 180°C.
240 El rendimiento de acetato de vinilo por espacio y tiempo asciende después de 100 horas a 871 g/l.hora. Sigue variable también después de 300 horas.

EJEMPLO DE COMPARACION 2:

245 En el reactor tubular mencionado en el ejemplo de comparación 1 se vierten 2 l de un catalizador obtenido mediante

impregnación de 1000 g del soporte citado en el ejemplo de comparación 1 con una solución de 29 g de acetato de paladio, 7 g de acetoaurato de bario y 47 g de acetato potásico en 754 ml de ácido acético, y seco. El catalizador contiene 1,25% en peso de paladio, 0,25 % en peso de oro, 1,8 % en peso de potasio y 0,26 % en peso de bario (calculados como elementos).

Por encima del catalizador, y a 170°C y bajo una presión de 8,5 bar (a la entrada del reactor), se hacen pasar a la hora 8,5 m³ normales de la composición descrita en el ejemplo de comparación 1. A esta mezcla gaseosa se le agrega una cantidad paulatinamente creciente de oxígeno, de tal modo que al cabo de 5 horas se haya alcanzado en el gas de entrada en el reactor una concentración de oxígeno de 6,3 % en volumen. En el transcurso de este tiempo se eleva al mismo tiempo la temperatura del reactor hasta 178°C. El rendimiento de acetato de vinilo por espacio y tiempo asciende en estas condiciones, después de 40 horas, a 510 g por litro de contacto y hora, después de 140 horas, a 290 g/l.Hora, y después de 300 horas, a 200 g/l.hora,

EJEMPLO 2:

Por encima de 2 litros del catalizador descrito en el ejemplo de comparación 2, y a 170°C y 8,5 bar, se hace pasar al principio una mezcla gaseosa a base de 5320 l normales/hora de etileno, 1554 l normales/hora, de gas inerte, y 1450 g/hora de ácido acético. Al cabo de 15 minutos, la cantidad de ácido acético se eleva paulatina y uniformemente, de tal modo que

después de transcurridas 3 horas se haya alcanzado la misma cantidad de ácido acético que en el ejemplo de comparación 1. La concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa llega en el transcurso de 5 horas a 6,3 % en volumen, lo mismo que en el ejemplo de comparación 2. Se obtiene un rendimiento de acetato de vinilo por espacio y tiempo de 790 g por litro de contacto y hora, rendimiento que permanece invariable todavía después de 800 horas.

EJEMPLO DE COMPARACION 3:

En el reactor se vierten 2 l de un catalizador obtenido impregnando 1000 g del soporte citado en el ejemplo de comparación 1 con una solución de 39 g de acetato de paladio, 103 g de acetato potásico y 33,5 g acetilacetonato de cobre. Después de sacó, el catalizador contiene 1,6 % de paladio, 3,8 g de potasio y 0,7 g de cobre, en cada caso en % en peso y como elementos.

A una presión de 6,5 bar (a la entrada del reactor) y una temperatura del reactor de 170°C al principio, se hacen pasar por encima del catalizador 2000 litros normales de propileno, 1925 litros normales de gas inerte (nitrógeno + anhídrido carbónico) y 2600 g de ácido acético (correspondientes a 970 litros normales de vapor de ácido acético). A esta mezcla gaseosa se le agrega una cantidad paulatinamente ascendente de oxígeno, de tal modo que la concentración de oxígeno en el gas de entrada en el reactor llega a ser al cabo de 6 horas de 7% en volumen. En el mismo tiempo se eleva la temperatura del reactor hasta

185°C. Después de 65 horas se obtiene un rendimiento de acetato alílico por espacio y tiempo de 420 g por litro de contacto y hora, después de 135 horas de 285 g/l.hora, y después de 250 horas, de 220 g/l.hora.

300 EJEMPLO 3:

Se procede del mismo modo que en el ejemplo de comparación 3, pero por encima de los 2 l del catalizador se hace pasar al comienzo, a 170°C, una mezcla gaseosa compuesta por 2000 l normales/hora de propileno, 1925 l normales/hora de gases inertes, y 1900 g/hora de ácido acético. (= 710 l normales/hora de vapor de ácido acético). La cantidad de ácido acético se eleva en el transcurso de 6 horas uniformemente a 2600 g por hora. Al mismo tiempo se aumenta en este lapso de tiempo la concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa hasta 7 % en volumen, y la temperatura del reactor se pone a 185°C. En estas condiciones, que se corresponden con las condiciones finales del ejemplo de comparación 3, se obtiene un rendimiento constante por espacio y tiempo de 770 ~ 780 g de acetato alílico por litro de contacto y hora.

315 EJEMPLO DE COMPARACION 4:

1000 g, o sea aproximadamente 2 l del soporte citado en el ejemplo de comparación 1, se impregnan con una solución de 35,5 g de acetato de paladio, 15 g de acetato de bario, 15 g de acetato de bismuto y 110 g de acetato potásico en 700 ml de ácido acético, y se secan. El catalizador contiene 1,4 % en

peso de paladio, 0,5 % en peso de oro, 0,6% en peso de bismuto 3,9% en peso de potasio y 0,2 % en peso de bario, calculados como elementos.

325 Por encima de 2 l del catalizador se hacen pasar, a 185°C y bajo una presión de 7 bar, 2400 l normales/hora de propileno y 2200 g/hora de ácido propiónico, y a la mezcla gaseosa se le agrega una cantidad de oxígeno creciente paulatinamente, de tal modo que al cabo de 5 horas se alcanza una concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa de 7,5% en volumen. El rendimiento de propionato alílico por espacio y tiempo asciende después de 60 horas a 220 g de propionato alílico por litro de contacto y hora, después de 170 horas a 154 g/l, y después de 220 horas, todavía a 133 g/l.horas.

EJEMPLO 4:

335 Por encima de 2 l de catalizador de la composición citada en el ejemplo de comparación 4 se hace pasar al principio, a 185°C y 7 bar, una mezcla gaseosa a base de 2.400 l normales/hora de propileno y 500 g/hora de ácido propiónico. En el transcurso de 5 horas, la cantidad de ácido propiónico se eleva escalonadamente, en cada caso en 340 g a la hora, hasta 340 llegar a 2200 g/hora. En el mismo tiempo se ajusta la concentración de oxígeno a 7,4% en volumen. El rendimiento de propionato alílico por espacio y tiempo asciende después de 120 horas a 380 g por litro de contacto y hora, y sigue invariable al cabo de otras 150 horas.

EJEMPLO DE COMPARACION 5:

Por encima de 1 l de un catalizador de la composición citada en el ejemplo de comparación 4 se hace pasar, a 135°C y bajo una presión de 5,5 bar, una mezcla gaseosa de 1500 l normales/hora de propileno y 1335 g/hora de ácido butírico, a la que se le agrega una cantidad paulatinamente creciente de oxígeno, de tal modo que al cabo de 20 horas se ha alcanzado una concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa de 8% en volumen. El rendimiento de butirato alílico por espacio y tiempo asciende después de 30 horas a 165 g de butirato alílico por litro de contacto y hora, y en el transcurso de otras 48 horas desciende a 105 g/l.hora.

EJEMPLO 5:

Se procede como en el ejemplo de comparación 5, al bien se comienza con una cantidad de ácido butírico en la mezcla gaseosa de 335 g en la primera hora, y al cabo de una hora se eleva dicha cantidad en 50 g cada hora, hasta que después de 20 horas se han alcanzado 1335 g/hora. La concentración de oxígeno se ajusta en el mismo tiempo a un valor de 8% en volumen en la mezcla gaseosa. El rendimiento por espacio y tiempo es después de 30 horas de 250 g de butirato alílico por litro de contacto y hora, y al cabo de otras 96 horas sigue siendo todavía de unos 245 g/l. hora.

EJEMPLO DE COMPARACION 6:

Se emplea un catalizador que ha sido obtenido mediante

impregnación de 960 g (correspondientes aproximadamente a 2 l) de un carbón activo con un volumen de poros de 0,85 ml/g y una superficie de 950 m²/g, con una solución de 34 g de acetato de paladio, 20,5 g de acetato de bario, 14 g de acetato de bismuto y 103 g de acetato potásico en 720 ml, de ácido acético, y secado seguidamente. El catalizador contiene 1,4% en peso de paladio, 0,7% en peso de oro, 0,6% en peso de bismuto, 3,8 % en peso de potasio y 0,2% en peso de bario (calculados como elementos).

Por encima de 2 l del catalizador se hace pasar, a 180°C y bajo una presión de 6 bar, una mezcla gaseosa a base de 4000 l normales/hora de isobutileno, 800 l normales/hora de gas inerte (nitrógeno + anhídrido carbónico) y 3200 g/hora de ácido acético (= 1200 l normales/hora de vapor de ácido acético).

A la mezcla gaseosa se le agrega una cantidad paulatinamente creciente de oxígeno, hasta que al cabo de 4,5 horas se ha alcanzado en la mezcla gaseosa una concentración de oxígeno de 6,25% en volumen. El rendimiento de acetato metálico por espacio y tiempo asciende después de 24 horas a 240 g por litro de contacto y hora, y después de 120 horas, ya tan solo a 155 g/l.hora.

EJEMPLO 6:

Se procede del mismo modo que en el ejemplo de comparación 6, pero dando comienzo con una cantidad de ácido acético de 1500 g/hora. Después de 30 minutos, y en el transcurso de 4 horas, la cantidad de ácido acético se eleva paulatinamente

hasta 3200 g/hora, de tal modo que al cabo de 4,5 horas se hace
pasar por encima del catalizador la misma mezcla consistente
en 4000 l normales de isobutileno, 1200 l normales de vapor de
ácido acético, 800 l normales de gases inertes y 400 l normales
400 de oxígeno, del mismo modo que en el ejemplo de comparación 6.
El rendimiento por espacio y tiempo es ahora constante, a saber,
de 350 g de acetato metálico por litro de contacto y hora.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.) Procedimiento para la obtención de ésteres alque
405 nicos de ácidos carboxílicos en la fase gaseosa mediante la
reacción de un ácido carboxílico con una olefina y con oxígeno
o gases oxigenados, a temperatura elevada y eventualmente a
presión elevada, utilizando un catalizador soporta con contenido
de carboxilato de paladio y, eventualmente, de activadores, ca
410 racterizado porque en el periodo inicial del procedimiento, a
una temperatura de entre 100 y 250°C, la concentración del áci-
do carboxílico en el gas de entrada en el reactor se eleva de
manera continua o escalonada hasta alcanzar la concentración fi
nal, accendiendo la relación entre la concentración inicial del
415 ácido carboxílico y la concentración final a 0,1 hasta 0,8, y
alcanzándose la concentración final al cabo de 1 a 60 horas.

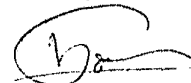
2.) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque la concentración final del ácido carboxi-
lico se alcanza al cabo de 1 a 40 horas.

420 3.) " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ESTERES ALQUE

NILICOS DE ACIDOS CARBOXILICOS".

**Esta memoria consta de 18 hojas foliadas y mecanogra
fiadas por un solo lado de sus caras.**

Madrid, 7 de Febrero de 1.976

A handwritten signature in dark ink, consisting of a stylized, cursive script that is difficult to decipher but appears to start with a capital letter.